

4A-0875-EP1  
 7-7 0110-1-31524  
 3/13 em  
 AM

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
 特開2002-217465  
 (P2002-217465A)

(43) 公開日 平成14年8月2日 (2002.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 L 41/09		C 0 4 B 35/49	R 4 G 0 3 1
C 0 4 B 35/49		H 0 1 L 41/08	C
H 0 1 L 41/083		41/18	1 0 1 F
41/187		41/22	Z
41/22		41/08	S

審査請求 未請求 請求項の数15 O L 公開請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-388315 (P2001-388315)

(22) 出願日 平成13年12月20日 (2001.12.20)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 柏屋 俊克

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
 本碍子株式会社内

(72) 発明者 北川 睦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
 本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

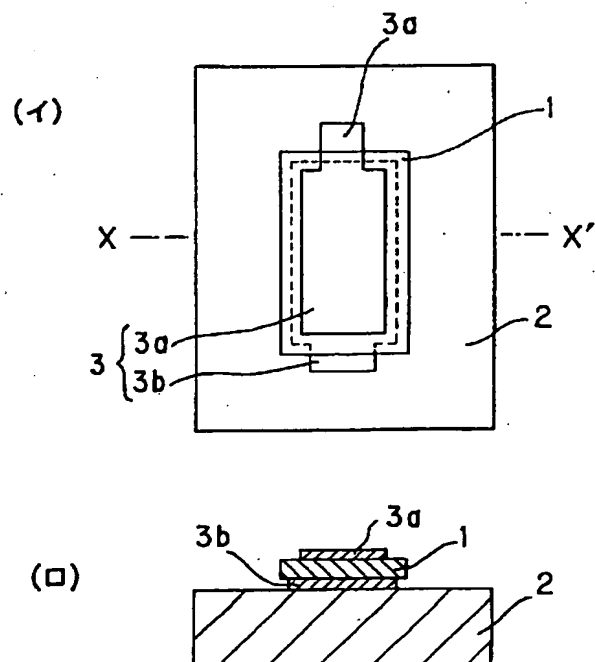
Fターム(参考) 4G031 AA03 AA04 AA05 AA06 AA09  
 AA11 AA12 AA14 AA23 AA32  
 AA39 BA10 CA03 CA04

(54) 【発明の名称】 圧電素子、及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

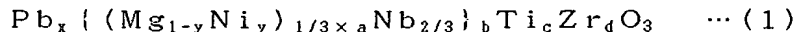
【課題】 極めて高い圧電特性を有するとともに、セラミックス基体と圧電部間の振動伝達性に優れ、更には電界に対する屈曲変位の直線性が高く、大きな屈曲変位での長期間に至る使用においても高い耐久性を有する圧電素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックスからなる基体2と、例えば、 $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなる圧電部1と、電極3(3a, 3b)とを備え、電極3は、圧電部1に電気的に接続され、圧電部1は、基体2に、直接又は電極3(3a, 3b)を介して固着されている圧電素子とする。

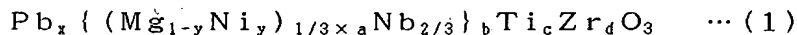


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスからなる基体と、  
下記一般式(1)に示す $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなる圧電部と、

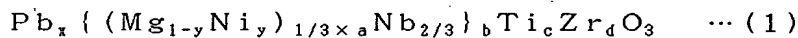


「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であり、かつ $b$ 、 $c$ 、 $d$ が、該 $b$ 、 $c$ 、 $d$ を座標軸とする座標中、 $(b, c, d) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $(b+c+d) = 1.000$ である。)」



「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であり、かつ $b$ 、 $c$ 、 $d$ が、該 $b$ 、 $c$ 、 $d$ を座標軸とする座標中、 $(b, c, d) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $(b+c+d) = 1.000$ である。)」

【請求項3】 前記三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、該平均粒径の5倍以下で



「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であり、かつ $b$ 、 $c$ 、 $d$ が、該 $b$ 、 $c$ 、 $d$ を座標軸とする座標中、 $(b, c, d) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $(b+c+d) = 1.000$ である。)」

【請求項5】 前記三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、該平均粒径の5倍以下である請求項4に記載の圧電素子。

【請求項6】 前記 $\text{NiO}$ を主成分とする粒子が、 $\text{MgO}$ を固溶してなる請求項4又は5に記載の圧電素子。

【請求項7】 前記圧電磁器組成物中の前記 $\text{Ni}$ が、前記圧電部における前記基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散している請求項1～6のいずれか一項に記載の圧電素子。

【請求項8】 前記圧電磁器組成物中の $\text{Pb}$ が、全 $\text{Pb}$

電極とを備え、

該電極は、該圧電部に電氣的に接続され、  
該圧電部は、該基体に、直接又は該電極を介して固着されていることを特徴とする圧電素子。

## 【化1】

【請求項2】 セラミックスからなる基体と、  
下記一般式(1)に示す $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなる複数の圧電部と、  
複数の電極とを備え、

該複数の圧電部が、各圧電部間に、該電極の負極と正極とを交互に挟んで積層され、最下部の圧電部については、該基体に直接又は該電極を介して固着されていることを特徴とする圧電素子。

## 【化2】

ある請求項1又は2に記載の圧電素子。

【請求項4】 セラミックスからなる基体と、  
下記一般式(1)に示す $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなり、その表面及び／又は内部に、該 $\text{NiO}$ を主成分とする粒子が存在している圧電部と、  
電極とを備え、

該電極は、該圧電部に電氣的に接続され、  
該圧電部は、該基体に、直接又は該電極を介して固着されていることを特徴とする圧電素子。

## 【化3】

中 $2 \sim 10 \text{mol}\%$ を、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、及び $\text{Ba}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されてなる請求項1～7のいずれか一項に記載の圧電素子。

【請求項9】 前記圧電磁器組成物中の $\text{Pb}$ が、全 $\text{Pb}$ 中 $0.2 \sim 1.0 \text{mol}\%$ を、 $\text{La}$ で置換されてなる請求項1～8のいずれか一項に記載の圧電素子。

【請求項10】 前記圧電部の厚さが、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ である請求項1～9のいずれか一項に記載の圧電素子。

【請求項11】 前記基体の厚さが、 $3 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ である請求項1～10のいずれか一項に記載の圧電素子。

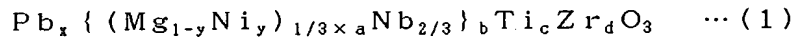
【請求項12】 前記圧電部の厚さに対する前記基体の厚さの比(基体の厚さ/圧電部の厚さ)が、 $0.1 \sim 3.0$ である請求項1～11のいずれか一項に記載の圧電素子。

【請求項13】 前記基体の厚さ方向における断面形状が、三つの変曲点を有するW形状である請求項1～12のいずれか一項に記載の圧電素子。

【請求項14】 下記一般式(1)に示す、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電材料を、セラミ

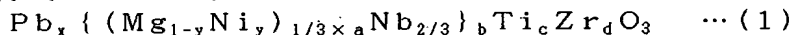
ックスからなる基体上に、又は該基体に形成された電極上に積層し、

該圧電材料と同組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO量に換算して、0.03~0.5



「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であり、かつb、c、dが、該b、c、dを座標軸とする座標中、 $(b, c, d) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $(b+c+d) = 1.000$ である。)。」

【請求項15】 下記一般式(1)に示す、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$



「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であり、かつb、c、dが、該b、c、dを座標軸とする座標中、 $(b, c, d) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $(b+c+d) = 1.000$ である。)。」

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、圧電素子に関する。更に詳しくは、極めて高い圧電特性を有し、アクチュエータとしては、大きな電界を印加した場合の変位の増加割合が大きく、センサーとしては、大きな力が加わった場合の分解能が高い圧電部及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、インクジェットプリンタヘッド、スピーカー、マイクロフォン等に圧電素子が利用されている。

【0003】 圧電素子は、通常、セラミックスからなる基体上に、圧電磁器組成物からなる圧電部と、この圧電部に電気的に接続された電極とを備えているが、圧電部を構成する圧電磁器組成物については種々改良されたものが開示されている。

【0004】 例えば、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 三成分固溶系組成物、又は当該組成物中のPbの一部をSr、La等で置換した圧電磁器組成物が開示されている(特公昭44-17103号公報、特公昭45-8145号公報)。これらは、圧

mg/cm<sup>3</sup>共存させた雰囲気内で、該積層された圧電材料を熱処理することを特徴とする圧電素子製造方法。

【化4】

三成分固溶系組成物を主成分とする圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は該基体に形成された電極上に積層し、該積層された圧電材料を、雰囲気内で熱処理する圧電素子製造方法であって、

前記熱処理の際に、該圧電材料が積層されたものを収納、載置する容器及び棚板として、該圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO量で0.03~0.5mg/cm<sup>3</sup>共存させて、予め雰囲気内で熱処理した容器及び棚板を用いることを特徴とする圧電素子製造方法。

【化5】

電素子の圧電特性を決定する最も重要な要素である圧電部を構成する圧電磁器組成物自体の圧電特性(例えば、圧電d定数)を向上させたものであり、優れた圧電特性を有する圧電素子が期待されるものである。

【0005】 しかし、この圧電素子では、上述した圧電磁器組成物からなる圧電材料をセラミックス基体上に積層し、その後、熱処理して圧電素子を製造していたところ、圧電部の緻密性が低く、屈曲変位が低い、又は電圧を印加した際に緻密性が低い部分で絶縁破壊を起こしてしまうという問題が指摘されていた。特に複数の圧電部を、圧電部間に電極の負極と正極とを交互に挟んで配設した積層構造の圧電素子の場合にはこの問題は顕著であり、その改良が強く要望されていた。

【0006】 また、前述した圧電磁器組成物からなる圧電部では、必ずしも十分な圧電特性が得られず、更には、屈曲変位を増加させるために電圧を大きくしていくと、4kV/mm以上の高電界側では、得られる屈曲変位の増加が、電圧の増加に対して非常に小さいという不具合があった。更には、大きな屈曲変位を起こさせる条件において長期間使用した場合には、圧電部が破壊したり、圧電部とセラミックス基体、又は圧電部と電極とで剥離が発生し、耐久性の面で必ずしも十分なものではなかった。

【0007】 これに対し、予め、上述した圧電磁器組成物からなる圧電材料を熱処理して圧電部を作製し、この圧電部を、セラミックス基体上に張り付けたものが提案されている(特開平11-29357号公報)。

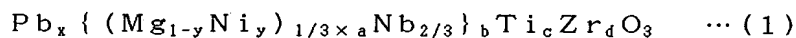
【0008】 この圧電素子は、セラミックス基体の拘束による圧電部の緻密化の阻害、という点に着目して、圧電磁器組成物からなる圧電材料を予め加熱処理して圧電部の緻密化を図ることにより圧電特性を向上させたものである。

【0009】 しかしながら、この圧電素子では、圧電部をセラミックス基体上に張付ける際に無機系又は有機系の接着剤を用いる必要があるため、この接着剤が、セラミックス基体と圧電部間の振動伝達を阻害したり、又は接着剤成分が圧電部やセラミックス基体へ浸透してこれらの特性を劣化させてしまうという問題があった。

【0010】 また、この圧電素子は、圧電部を構成する圧電磁器組成物自体については、何ら考慮するものではないため、前述した圧電素子同様に、十分な圧電特性が得られない、高電圧領域で屈曲変位の増加が電圧の増加に対して非常に小さい、更には、耐久性が不十分であるという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、極めて高い圧電特性を有するとともに、基体と圧電部間の振動伝達性に優れ、更には、高電圧領域に至るまで、電圧に対する屈曲変位の直線性が高く、大きな屈曲変位での長期間に至る使用においても高い耐久性を有する圧電素子及びその製造方



【0015】 「式(1)中、 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.90 \leq a \leq 1.10$ であり、かつ $b$ 、 $c$ 、 $d$ が、該 $b$ 、 $c$ 、 $d$ を座標軸とする座標中、 $(b, c, d) = (0.550, 0.425, 0.025)$ 、 $(0.550, 0.325, 0.125)$ 、 $(0.375, 0.325, 0.300)$ 、 $(0.100, 0.425, 0.475)$ 、 $(0.100, 0.475, 0.425)$ 、 $(0.375, 0.425, 0.200)$ で囲まれる範囲の小数である(但し、 $(b+c+d)=1.000$ である。)。」

【0016】 また、本発明によれば、セラミックスからなる基体と、上記一般式(1)に示す $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなる複数の圧電部と、複数の電極とを備え、複数の圧電部が、各圧電部間に、電極の負極と正極とを交互に挟んで積層され、最下部の圧電部については、該基体に直接又は該電極を介して固着されていることを特徴とする圧電素子が提供される。

【0017】 本発明においては、いずれの圧電素子においても、三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が平均粒径の5倍以下の粒子からなることが好ましい。

【0018】 また、本発明によれば、セラミックスからなる基体と、既述の一般式(1)に示す $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなり、その表面及び／又は内部に、 $\text{NiO}$ を主成分とする粒子が存在している圧電部と、電極とを備え、電極は、圧電部に電氣的に接続され、圧電部は、基体に、直接又

法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物で $\text{Mg}$ の一部を $\text{Ni}$ で置換した特定の組成を有する圧電磁器組成物からなる圧電材料を用いた場合では、基体上に積層した後、熱処理しても、均一な分極構造を有し、かつ緻密な圧電部が得られ、上述の種々の問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0013】 即ち、本発明によれば、セラミックスからなる基体と、下記一般式(1)に示す $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電磁器組成物からなる圧電部と、電極とを備え、電極は、圧電部に電氣的に接続され、圧電部は、基体に、直接又は電極を介して固着されていることを特徴とする圧電素子が提供される。

【0014】

【化6】

は電極を介して固着されていることを特徴とする圧電素子が提供される。

【0019】 この $\text{NiO}$ 粒子存在型の圧電素子においても、三成分固溶系組成物は、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、最大粒径が、平均粒径の5倍以下の粒子からなることが好ましい。また、 $\text{NiO}$ を主成分とする粒子が、 $\text{NiO}$ のみからなるものでもよく、 $\text{MgO}$ を固溶してなるものでもよい。

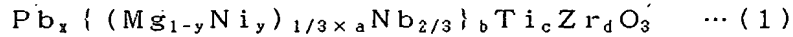
【0020】 本発明においては、いずれの圧電素子であっても、圧電磁器組成物中の $\text{Ni}$ が、圧電部におけるセラミックス基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散していることが好ましい。

【0021】 また、圧電磁器組成物中 $\text{Pb}$ の $2 \sim 10 \text{mol}\%$ は、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、及び $\text{Ba}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換していることが好ましく、圧電磁器組成物中 $\text{Pb}$ の $0.2 \sim 1.0 \text{mol}\%$ は、 $\text{La}$ で置換していることが好ましい。

【0022】 また、セラミックス基体の厚さは、 $3 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ であることが好ましく、圧電部の厚さは、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、圧電部の厚さに対するセラミックス基体の厚さの比(セラミックス基体/圧電部)は、 $0.1 \sim 30$ であることが好ましい。更に、セラミックス基体の厚さ方向における断面形状が、三つの変曲点を有するW形状であることが好ましい。

【0023】 また、本発明によれば、下記一般式(1)に示す、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 三成分固溶系組成物を主成分とする圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は該基体に形成された電極上に積層し、圧電材料と同じ組

成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で、0.03~0.5mg/cm<sup>3</sup>共存させた雰囲気内で、当該積層された圧電材料を熱処理するこ



【0025】「式(1)中、0.95≤x≤1.05、0.05≤y≤0.20、0.90≤a≤1.10であり、かつb、c、dが、当該b、c、dを座標軸とする座標中、(b、c、d)=(0.550, 0.425, 0.025), (0.550, 0.325, 0.125), (0.375, 0.325, 0.300), (0.100, 0.425, 0.475), (0.100, 0.475, 0.425), (0.375, 0.425, 0.200)で囲まれる範囲の小数である(但し、(b+c+d)=1.000である。)」

【0026】また、本発明によれば、上記一般式(1)に示す、Pb(Mg、Ni)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>三成分固溶系組成物を主成分とする圧電材料を、セラミックスからなる基体上に、又は基体に形成された電極上に積層し、積層された圧電材料を、雰囲気内で熱処理する圧電素子製造方法であって、当該熱処理の際に、圧電材料が積層されたものを収納、載置する容器及び棚板として、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で0.03~0.5mg/cm<sup>3</sup>共存させて、予め雰囲気内で熱処理した容器及び棚板を用いることを特徴とする圧電素子製造方法が提供される。

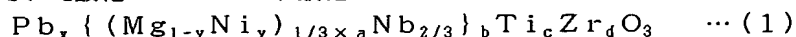
【0027】なお、本発明による圧電素子は、緻密で小型の誘電素子、焦電素子として、コンデンサや各種センサーに用いることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ具体的に説明する。

【0029】図1に示すように、本発明の圧電素子は、セラミックスからなる基体2と、特定の圧電磁器組成物からなる圧電部1と、電極3(3a、3b)とを備え、電極3(3a、3b)は、圧電部1に電気的に接続され、圧電部1は、基体2に、直接又は電極3を介して固着されているものである。以下、各構成要素毎に具体的に説明する。

【0030】本発明における基体2は、セラミックスからなるものであるが、耐熱性、化学的安定性、及び絶縁性の点から、安定化された酸化ジルコニウム、酸化アル



【0040】「式(1)中、0.95≤x≤1.05、0.05≤y≤0.20、0.90≤a≤1.10であり、かつb、c、dが、当該b、c、dを座標軸とする座標中、(a、b、c)=(0.550, 0.425, 0.025), (0.550, 0.325, 0.125), (0.375, 0.325, 0.300), (0.100, 0.425, 0.475), (0.100, 0.475, 0.425), (0.375, 0.425, 0.200)で囲まれる範囲の小数である(但し、a+b+c=1.00である。)」

とを特徴とする圧電素子製造方法が提供される。

【0024】

【化7】

ミニウム、酸化マグネシウム、ムライト、窒化アルミニウム、窒化珪素、及びガラスよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましい。中でも、機械的強度が大きく、靱性に優れる点から安定化された酸化ジルコニウムを含むものが好ましい。

【0031】本発明において基体2の厚さは、3μm~1mmが好ましく、5~500μmがより好ましく、7~200μmが特に好ましい。

【0032】基体2の厚さが3μm未満であると、圧電素子の機械的強度が弱くなることがあり、1mmを超えると圧電素子に電圧を印加した場合に圧電部の収縮応力に対する基体の剛性が大きくなり、圧電素子の屈曲変位が小さくなってしまふことがある。

【0033】但し、図2に示すように、基体2は、圧電部1又は電極3(3b)との固着面2aに略対応する領域を上記の厚さとした薄肉部2cと、固着面2a以外に略対応する領域を薄肉部2cより厚くした厚肉部2bとを設けることもできる。

【0034】これにより、圧電素子の屈曲変位を大きくし、かつ機械的強度を大きくすることができる。

【0035】また、図3に示すように、このような構造単位を、共用化した一の基体2に複数設けた構造とすることもできる。

【0036】本発明における基体2は、その表面の形状について特に制限はなく、例えば、長方形、正方形、三角形、楕円形、真円形、R付正方形、R付長方形、カップセル型、又はこれらを組合わせた複合形等を挙げることができる。

【0037】また、基体2の厚さ方向における断面形状としては、電界に対する屈曲変位の直線性が高い点で、三つの変曲点を有するW形状であることが好ましい。

【0038】次に、本発明における圧電部1は、Pb(Mg、Ni)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>三成分固溶系組成物であって、下記一般式(1)に示す圧電磁器組成物からなるものである。

【0039】

【化8】

0.0475, 0.425), (0.375, 0.425, 0.200)で囲まれる範囲の小数である(但し、a+b+c=1.00である。)」

【0041】これにより、均一な分極構造を有し、かつ緻密な圧電部とすることができるため、圧電素子の屈曲変位の増大、電界に対する屈曲変位の直線性の向上、更には大きな屈曲変位を起こさせる条件下での耐久性向

上が可能となる。

【0042】 ここで、上記一般式(1)中、a、b、cを、上述した特定の範囲とするのは、この範囲外であると、圧電素子の屈曲変位の低下、電界に対する屈曲変位の直線性の低下、及び耐久性の低下を生じるためである。また、上記一般式(1)中のy(Mgに対するNiの置換割合を示す。)の範囲を、0.05~0.20とするのは、yが0.05未満であると緻密化が不十分となるため、圧電素子の屈曲変位の低下、並びに短絡及び絶縁破壊の発生割合の増大を生じるからであり、yが0.20を超えると電界に対する屈曲変位の直線性の低下、及び圧電部1の耐久性の低下を生じるからである。

【0043】 従って、本発明においては、上記一般式(1)中のyは、0.08~0.18であることが好ましく、0.10~0.15であることがより好ましい。

【0044】 また、本発明においては、圧電磁器組成物中のNiが、この圧電磁器組成物により構成される圧電部1に均一に分散していることが好ましく、圧電部のセラミックス基体との固着面から厚さ方向に、高濃度となる濃度勾配を有して分散していることがより好ましい。

【0045】 これにより、圧電部1をセラミックス基体2に直接又は電極を介して固着した場合であっても、より緻密化した圧電部1とすることができ、

【0046】 また、本発明においては、この圧電磁器組成物中のNiは、少なくとも一部がNiOを主成分とする粒子として存在していることが好ましい。

【0047】 このようなNiO粒子の存在は、電界に対する屈曲変位の直線性を高電界領域まで確保することができ、従来の圧電素子より、同一の電力で大きな屈曲変位が得られる。

【0048】 また、本発明において当該NiOを主成分とする粒子は、電界に対する屈曲変位の直線性をより高電界領域まで確保することができる点で、圧電磁器組成物の表面及び／又は内部に存在していることが好ましく、圧電磁器組成物の表面に偏在していることがより好ましい。

【0049】 なお、ここでいう「偏在」とは、文字通り、圧電磁器組成物の一部に偏って存在するという意味であり、圧電磁器組成物の表面及び内部に存在しているが表面に偏って存在するもの、表面又は内部にのみ存在するものの両方を含む意味である。

【0050】 本発明において、NiOを主成分とする粒子の粒径については特に制限はないが、0.1~2 $\mu$ mが好ましい。また、NiOを主成分とする粒子は、NiOのみからなるものでも、MgOを固溶してなるものでもよいが、屈曲変位の直線性が大きい点でMgOを固溶してなるものが好ましい。

【0051】 次に、本発明における圧電磁器組成物は、圧電特性の向上、及び電界量に対する屈曲変位量の

直線性向上のために、圧電磁器組成物中のPbを、Sr、Ca、Ba、及びLaよりなる群から選ばれる少なくとも1種で置換することが好ましい。

【0052】 もっとも、圧電磁器組成物中のPbを高率で置換すると、反って、屈曲変位の低下、温度変化に対する屈曲変位の影響増大、及び電界量に対する屈曲変位量の直線性低下を生じることとなるので、置換元素毎に好適な範囲とすることが好ましい。

【0053】 具体的には、圧電磁器組成物中のPbを、Sr、Ca、及びBaからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換する場合は、圧電磁器組成物中のPbの2~10mol%を置換することが好ましく、4~8mol%を置換することがより好ましい。また、圧電磁器組成物中のPbをLaで置換する場合は、圧電磁器組成物中のPbの0.2~1.0mol%を置換することが好ましく、0.4~0.9mol%置換することがより好ましい。

【0054】 本発明における圧電磁器組成物は、平均粒径が1~10 $\mu$ mで、最大粒径が当該平均粒径の5倍以下であることが好ましく、平均粒径が2~5 $\mu$ mで、最大粒径が当該平均粒径の4倍以下であることがより好ましく、平均粒径2~5 $\mu$ mで、最大粒径が当該平均粒径の3倍以下であることが更に好ましい。

【0055】 平均粒径が1 $\mu$ m未満であると、圧電部中の分域が充分発達しないため、屈曲変位の低下、及び高電界領域における電界に対する屈曲変位の直線性の低下が生じ易い。一方、平均粒径が10 $\mu$ mを超えても、圧電部中の分域が大きいものの、分域が動きにくくなるため、結局屈曲変位が小さくなり易い。

【0056】 また、最大粒径が平均粒径の5倍を超えると、やはり分域が動きにくくなる粗大な粒子が多くなるため、電界に対する屈曲変位の直線性は低くなり易く、屈曲変位自体も小さくなり易い。

【0057】 また、圧電磁器組成物は、圧電素子の屈曲変位を向上させるためには、ペロブスカイト相以外の相を、20容積%以下とすることが好ましく、10容積%以下とすることがより好ましい。

【0058】 また、圧電磁器組成物は、所望の屈曲変位及び機械的強度を確保するため、並びに高電界領域における電界に対する屈曲変位の直線性を高めるためには、気孔率が10容積%以下であることが好ましく、5容積%以下であることがより好ましい。

【0059】 また、本発明における圧電部1は、厚さが1~300 $\mu$ mであることが好ましく、厚さが3~100 $\mu$ mであることがより好ましく、厚さが5~30 $\mu$ mであることが特に好ましい。

【0060】 圧電部1の厚さが1 $\mu$ m未満であると、前述した特定の圧電磁器組成物からなる圧電部であっても緻密化が不十分となり易い。一方、圧電部の厚さが300 $\mu$ mを超えると相対的に基体への応力が過大となる

ため、基体破壊を防止するためにより厚いセラミックス基体が必要となり、結局、小型化への対応が困難になる。

【0061】 また、本発明においては、圧電素子の機械的強度、及び所望の屈曲変位の確保という点から、圧電部1の厚さに対するセラミックス基体2の厚さの比（セラミックス基体/圧電部）が、0.1～3.0であることが好ましく、0.3～1.0であることがより好ましく、0.5～5であることが特に好ましい。

【0062】 次に、本発明における電極3は、圧電部1に電気的に接続されるものであればよい。

【0063】 本発明における電極3としては、例えば、図4に示すように、基体2に固着してなる圧電部1上に、一对の櫛形電極3a、3bを形成したもの、逆に、図5に示すように、基体2に固着してなる一对の櫛形電極3c、3d上に圧電部1を固着してなるものを挙げることができる。

【0064】 また、図6に示すように、基体2に固着してなる一对の櫛形電極3c、3d上に圧電部1を固着してなるとともに、櫛形電極3c、3dが固着している圧電部の面と反対の面に共通電極3eを形成してなるものでもよく、逆に、図7に示すように、基体2に固着してなる共通電極3e上に圧電部1を固着してなるとともに、共通電極3eを固着している圧電部1の面と反対の面に一对の櫛形電極3c、3dを形成してなるものでもよい。

【0065】 更には、図8に示すように、複数の圧電部（1a～1k）を階層的に設けられる積層型の圧電素子では、各圧電部（1a～1k）間に、電極の負極3fと正極3gとを交互に挟持させる構造が好ましい。

【0066】 この際、電極幅は、圧電部幅の60～90%が好ましく、70～80%がより好ましい。電極幅が圧電部幅の60%未満であると、電界が加わる圧電部面積が小さいため屈曲変位が小さくなり、電極幅が圧電部幅の90%を超えると電極の位置合わせに精度が必要となり、位置合わせの精度が悪いと、電極間の短絡や絶縁破壊の原因となる。

【0067】 本発明における電極3では、材質について特に制限はないが、例えば、白金、パラジウム、ロジウム、金、銀、及びこれらの合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなるものを挙げることができる。また、熱処理の際の膜形成を容易とするために、ガラス成分を加えてもよい。中でも、圧電部を熱処理する際の耐熱性が高い点で、白金、又は白金を主成分とする合金からなるものが好ましい。また、前述した積層型の圧電素子とする場合には、各電極の材質は、総ての電極で同一であってもよく、一部又は総ての電極で異なってもよい。

【0068】 本発明における電極3は、過剰に厚いと電極3が緩和層として作用し、屈曲変位が小さくなり易

いため、厚さが15μm以下のものが好ましく、5μm以下のものがより好ましい。

【0069】 次に、本発明の圧電素子においては、以上説明した各構成要素が特定の状態、即ち、電極3は、圧電部1に電気的に接続され、圧電部1は、基体2に、直接又は電極を介して固着されているものである。

【0070】 これにより、接着剤等の介在によるセラミックス基体2と圧電部1間の振動伝達性の低下、及び接着剤成分等の浸透による圧電部1やセラミックス基体2の特性劣化による、圧電特性の低下を回避することができる。

【0071】 ここで「固着」とは、有機、無機の一切の接着剤を用いることなく、セラミックス基体と圧電部又は電極との固相反応により、セラミックス基体に圧電部を直接又は電極を介して緊密一体化することを意味する。

【0072】 なお、図8に示す積層型の圧電素子では、最下部の圧電部1aを、基体2に、直接又は電極3gを介して固着すればよい。

【0073】 また、本発明の圧電素子においては、分極前の容量に対する分極後の容量の比は、動き易い分極構造であるという点で120%以上が好ましく、125%以上であることがより好ましい。

【0074】 次に、本発明の圧電素子の製造方法について説明する。本発明の製造方法では、まず、特定の三成分固溶系組成物を主成分とする圧電材料を、セラミックスからなる基体上、又は当該基体に形成された電極上に積層する。

【0075】 本発明で用いられる基体は、本発明の圧電素子のところで述べたセラミックスに対応する原料を用いて、プレス加工、押し出し加工等の常法により所望の形状の成形体を作製後、通常行われる条件により、焼成して作製することができる。

【0076】 また、本発明で用いられる圧電材料は、本発明の圧電素子で述べた三成分固溶系組成物を主成分とするものであり、以下のようにして調製することができる。

【0077】 即ち、まず、Pb、Ba、Ca、Sr、La、Mg、Ni、Nb、Zr、Tiの各元素からなる単体、これら各元素の酸化物（例えば、PbO、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、NiO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>）、これら各元素の炭酸塩（例えば、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>）、又はこれら各元素を複数含有する化合物（例えば、MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>）等を、Pb、Ba、Ca、Sr、La、Mg、Ni、Nb、Zr、及びTiの各元素の含有率が、既に述べた一般式（1）に示す所望の割合になるように混合して、混合物を調製する。この際、得られた混合物は、均一な混合がなされ易い点で、平均粒径を、好ましくは1μm以下、より好ましくは0.5μm以下とする。

【0078】 次いで、この混合物を、750～1300℃で仮焼して圧電磁器組成物とする。この際、仮焼後の圧電磁器組成物は、X線回折装置による回折強度において、パイロクロア相の最強回折線の強度に対するペロブスカイト相の最強回折線の強度の比が、5%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましい。

【0079】 次いで、得られた圧電磁器組成物を、例えば、ボールミル、アトライタ、ビーズミル等の粉碎装置で粉碎して、所望の粒径の圧電材料粉末とする。この際、圧電材料粉末の平均粒径は、0.1～1.0μmであることが好ましく、0.3～0.7μmであることがより好ましい。また、圧電材料粉末の最大粒径は3.0μm以下であることが好ましく、2.0μm以下であることがより好ましい。このような粒径としておくことで、後述する熱処理によって、平均粒径が1～10μmで、最大粒径が平均粒径の5倍以下である所望の三成分固溶系組成物とすることができる。

【0080】 なお、当該粉末粒径の調整は、粉碎して得られた圧電材料粉末を、400～750℃で熱処理することにより行ってもよい。この際には、微細な粒子ほど他の粒子と一体化して粒径の揃った粉末となり、粒径が揃った圧電部とすることができるため好ましい。また、圧電材料は、例えば、アルコキンド法や共沈法等によって調製してもよい。

【0081】 本発明において、得られた圧電材料を積層する方法としては、例えば、スクリーン印刷、スプレー、又はディッピング等を挙げることができる。中でも、簡単に精度の高い形状、厚さで連続して積層することができる点でスクリーン印刷法が好ましい。

【0082】 また、基体上に直接圧電部を固着する場合には、基体上に直接圧電材料を積層すればよく、基体上に電極を介して圧電部を固着する場合には、先に、基体上に電極を形成し、その電極上に圧電材料を積層すればよい。

【0083】 また、電極を形成する方法としては、例えば、イオンビーム、スパッタリング、真空蒸着、PVD、イオンプレーティング、CVD、メッキ、スクリーン印刷、スプレー、又はディッピング等を挙げることができる。中でも、セラミックス基体及び圧電部との接合性の点でスパッタリング法、又はスクリーン印刷法が好ましい。

【0084】 また、形成された電極は、1000～1400℃程度の熱処理により、基体及び／又は圧電部と一体化することができる。この際、当該熱処理は、圧電材料を積層する前に、電極を形成した時点で行ってもよいが、次に述べる圧電材料を積層後に行う熱処理によって一括して行ってもよい。

【0085】 次に、本発明の製造方法では基体上又は電極上に積層した圧電材料を、当該圧電材料と同組成の

雰囲気制御材料を共存させて、密封雰囲気内で熱処理する。

【0086】 これにより、Pb、Ni等の各圧電材料成分の揮発を防いで、各成分が所望の比率で含有する圧電部とすることができる。また、この熱処理により、圧電部を基体に直接又は電極を介して固着させることができる。

【0087】 本発明においては、当該雰囲気調整材料を、雰囲気における容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で、0.03～0.50mg/cm<sup>3</sup>共存させることが好ましく、0.07～0.40mg/cm<sup>3</sup>共存させることがより好ましく、0.10～0.30mg/cm<sup>3</sup>共存させることが更に好ましい。

【0088】 雰囲気における容器内空間単位体積当たりのNiO換算量が、0.03mg/cm<sup>3</sup>未満であると、所望量のNiを含有する圧電部を得難いため、高電界を付与した際の電界に対する屈曲変位の直線性が低い圧電素子となり易い。一方、容器内空間単位体積当たりのNiO量が、0.50mg/cm<sup>3</sup>を超えると、NiOを主成分とする粒子が過剰に存在する圧電部となるため、絶縁破壊を起こし易くなる。

【0089】 なお、共存させる雰囲気制御材料のNiO含有率を、圧電材料を構成する圧電磁器組成物と同一とすることにより、NiOを圧電部中に均一に分散させることができ、圧電材料を構成する圧電磁器組成物より高濃度とすることにより、NiOを圧電部中にセラミックス基体との接触面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配をもたせて分散させることができる。また、共存させる組成物のNiO含有率を調整することにより濃度勾配の大きさを調整することもできる。

【0090】 本発明においては、当該熱処理の際に、圧電材料が積層されたものを収納、載置する容器、棚板として、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を共存させた雰囲気内で熱処理（以下、単に「予備処理」ということがある。）した容器、棚板を用いることが好ましい。

【0091】 これにより、確実に所望量のNiOを含有する圧電部を得ることができ、高電界領域に至るまで電界に対する屈曲変位の直線性が高い圧電素子とすることができる。

【0092】 また、本発明においては、前述の特定量の雰囲気調整材料を共存させることに加え、当該予備処理を行った容器及び棚板を用いて圧電材料の熱処理を行うことが特に好ましい。

【0093】 このような熱処理で、磁器組成の表面及び／内部にNiOを主成分とする粒子が存在する圧電部が得られ、高電界領域に至るまで電界に対する屈曲変位の直線性がより高い圧電素子とすることができる。

【0094】 なお、NiOを主成分とする粒子を偏在させるには、当該粒子を形成することができる条件の



下、前述したNiOを圧電部中に濃度勾配を設けて存在させる場合と同様にして熱処理を行えばよい。

【0095】 本発明において容器及び棚板の材質としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、又はスピネルを主成分とするものが好ましい。

【0096】 また、予備処理は、予備処理による効果を十分に発揮させるためには、基体等の上に積層した圧電部材料を熱処理する際の温度に対して $\pm 100^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことが好ましい。

【0097】 また、磁器組成の表面及び／内部にNiOを主成分とする粒子を確実に存在させるためには、当該予備処理を、複数回行うことが好ましく、少なくとも3回以上行うことがより好ましい。

【0098】 もっとも、当該予備処理を一度行った後、圧電材料の熱処理を複数回行うことも好ましく、逆に当該予備処理を複数回行った後、圧電材料の熱処理を1回行うことも好ましい。また、当該予備処理を複数回行った後、圧電材料の熱処理を複数回行うことも好ましい。

【0099】 本発明において圧電材料の熱処理温度は、 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $1100\sim 1350^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。 $1000^{\circ}\text{C}$ 未満の温度では、セラミックス基体と圧電部との固着が不完全であったり、圧電部の緻密性が不十分となることがあり、 $1400^{\circ}\text{C}$ を超えると、圧電材料中のPb、Niの揮発量が多くなるため、所望の組成の圧電部を得ることが困難となる。

【0100】 また、熱処理時の最高温度保持時間は、10分以上10時間以下が好ましく、1時間以上4時間以下がより好ましい。 $10$ 分未満では、圧電磁器組成物の緻密化や粒成長が不十分となり易く、所望の特性が得られない場合があり、10時間を超えると、たとえ雰囲気制御を行っていても、PbやNiの揮発総量が多くなり、特性が低下したり、絶縁破壊が増えるという不具合が発生する。

【0101】 本発明において、当該熱処理は、電極を形成する前に行ってもよいが、電極を形成した後に一括して行ってもよい。同様に、積層型の圧電素子では、各電極と各圧電部は、それぞれを形成するたびに熱処理してもよいし、全てを形成した後に熱処理してもよいし、いくつかを形成した後に熱処理することを繰り返してもよい。

【0102】 また、本発明においては、当該熱処理後に、圧電素子に圧電部の抗電界以上の電界を印加し、分極方向を描える分極処理を行うことが好ましい。この際、分極処理後の容量は、当該処理前の容量に対して、 $120\%$ 以上であることが好ましく、 $125\%$ 以上であることがより好ましい。

【0103】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明

するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例の圧電素子についての評価は以下のようにして行った。

【0104】 (評価方法)

(1) 屈曲変位

上下電極間に電界が $3\text{ kV/mm}$ となるように電圧を印加した際に生じた屈曲変位をレーザー変位測定機により測定した。

【0105】 (2) 電界に対する屈曲変位の直線性

上下電極間に電界が $4\text{ kV/mm}$ となるように電圧を印加した際に生じた屈曲変位と、 $2\text{ kV/mm}$ となるように電圧を印加した際に生じた変位を測定し、その比を求めて評価した。なお、直線性が高いほど $200\%$ に近似した値となる。

【0106】 (3) 平均粒径及び最大粒径

圧電部を構成する三成分固溶系組成物の表面を、走査型電子顕微鏡で鏡検して測定した。具体的には、任意の観察像に直線を引き、その直線を横切った粒界距離を粒径とし、三成分固溶系組成物 $100$ 個分の粒径を測定し、平均粒径と最大粒径を求めた。

【0107】 (4) 気孔率

各実施例、及び各比較例で得られた圧電素子の圧電部の表面、縦横 $50\mu\text{m}$ の範囲を走査型電子顕微鏡で鏡検し、3視野での圧電部中の気孔の占める面積の割合をそれぞれ求め、その平均値を気孔率とした。

【0108】 (5) 耐久性

電極間に、電界が $4\text{ kV/mm}$ となるような電圧のon/offを、 $1\text{ kHz}$ の周波数で $1\times 10^8$ 回連続で印加した時の、連続印加前の屈曲変位に対する連続印加後の屈曲変位の割合で評価した。即ち、連続印加前後で屈曲変位が変化していなければ耐久性 $100\%$ であり、連続印加後の屈曲変位が $0$ となった場合耐久性は $0\%$ となる。

【0109】 (6) 絶縁破壊率

電極間に、電界が $4\text{ kV/mm}$ となるように電圧を印加した場合に、全圧電素子数に対する絶縁破壊した圧電素子数の割合を、絶縁破壊率として評価した。

【0110】 (実施例1)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ で安定化された $\text{ZrO}_2$ 基体(薄肉部の寸法： $1.6\times 1.1\text{ mm}$ 、厚さ： $10\mu\text{m}$ 、厚さ方向における断面形状が、長方形(圧電部又は電極を固着する面が平坦))上に白金からなる下部電極(寸法： $1.2\times 0.8\text{ mm}$ 、厚さ： $3\mu\text{m}$ )をスクリーン印刷法により形成し、 $1300^{\circ}\text{C}$ 、2時間の熱処理により基体と一体化させた。

【0111】 その上に平均粒径 $0.45\mu\text{m}$ で、最大粒径 $1.8\mu\text{m}$ である $\text{Pb}_{1.00}\{(\text{Mg}_{0.87}\text{Ni}_{0.13})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\}_{0.20}\text{Ti}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_3$ からなる圧電材料(寸法： $1.3\times 0.9\text{ mm}$ 、厚さ： $13\mu\text{m}$ )をスクリーン印刷法により積層した。

【0112】 次いで、圧電材料と同一組成の雰囲気

御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で0.15mg/cm<sup>3</sup>容器内に共存させ、基体上に圧電材料を積層したものを、1275℃、2時間熱処理した。熱処理後の圧電部の厚さは、10μmであった。

【0113】 熱処理の際には、予め、圧電材料と同じ組成の雰囲気調整材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO量で0.15mg/cm<sup>3</sup>容器内に共存させて、用いる容器及び棚板について熱処理（以下、「予備処理」ということがある。）を1回行って雰囲気に馴染ませておき、当該容器及び棚板に、収納及び載置して行った。

【0114】 次いで、圧電部の上に金からなる上部電極（寸法：1.2×0.8mm、厚さ：0.5μm）をスクリーン印刷法により形成した後、熱処理して圧電素子を製造した。

【0115】（実施例2）平均粒径が0.51μmで、最大粒径が5.3μmである、Pb<sub>1.00</sub>{(Mg<sub>0.87</sub>Ni<sub>0.13</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>}<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.43</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>3</sub>からな

る圧電材料を使用したこと以外は、実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0116】（評価）実施例1の圧電素子は、平均粒径は2.2μm、最大粒径は5.9μmであった。そして、電界2kV/mmの屈曲変位に対する4kV/mmの屈曲変位の比率（以下、「4/2屈曲変位比率」ということがある。）は、165%と、電界に対する屈曲変位の直線性は高かった。また、屈曲変位自体も、2.18μmと大きかった。

【0117】 一方、実施例2の圧電素子では、平均粒径は2.3μmであるが、最大粒径は15.5μmと平均粒径の5倍を超えていた。そして、この圧電素子では、4/2屈曲変位比率は151%であり、電界に対する屈曲変位の直線性は実施例1の圧電素子より低かった。また、屈曲変位自体も、1.81μmと実施例1の圧電素子より小さかった。結果をまとめて表1に示す。

【0118】

【表1】

	平均粒径 (μm)	最大粒径 (μm)	最大粒径/ 平均粒径	4/2屈曲 変位比率 (%)	屈曲変位 (μm)
実施例1	2.2	5.9	2.7	165	2.18
実施例2	2.3	15.5	6.7	151	1.81

【0119】（参考例1～3）実施例1において、Pb<sub>1.00</sub>{(Mg<sub>0.87</sub>Ni<sub>0.13</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>}<sub>0.20</sub>Ti<sub>0.43</sub>Zr<sub>0.37</sub>O<sub>3</sub>からなる圧電磁器組成物を調製し、それぞれ得られた圧電磁器組成物97容量%、93容量%、85容量%に対して、粒径8～12μmのラテックスをそれぞれ3容量%、7容量%、15容量%混合したものを圧電材料として用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0120】（評価）参考例3の圧電素子（圧電材料中にラテックスを15容量%混合）では、気孔率が19%であったが、その際の4/2屈曲変位比率は139%で、屈曲変位は1.65μmであった。同様に、参考例

2の圧電素子（圧電材料中にラテックスを7容量%混合）では、気孔率が10%で、その際の4/2屈曲変位比率は151%で、屈曲変位は1.93μmであり、参考例1の圧電素子（圧電材料中にラテックスを3容量%混合）では、気孔率が5%で、その際の4/2屈曲変位比率は161%で、屈曲変位は2.02μmであった。以上から、気孔率が小さくなるにしたがって電界に対する屈曲変位の直線性が高く、屈曲変位が大きくなることが確認された。結果をまとめて表2に示す。

【0121】

【表2】

	ラテックス量 (容量%)	気孔率 (%)	電界に対する屈曲 変位の直線性 (%)	屈曲変位 (μm)
参考例1	3	5	161	2.02
参考例2	7	10	151	1.93
参考例3	15	19	139	1.65

【0122】（比較例1、2）表3に示すNi割合（y）の異なる3成分固溶系組成物からなる圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0123】（評価）組成物中のNi割合（y）が0.13の実施例1の圧電素子では、気孔率が3%と小さく、連続印加前の屈曲変位に対する連続印加後の屈曲変位の割合は94%と、極めて耐久性に優れることが認められた。また、屈曲変位は、2.18μmと大きかつ

た。

【0124】 これに対して、組成物中のNi割合（y）が0.03と小さな比較例1の圧電素子では、気孔率が13%と大きく、連続印加前の屈曲変位に対する連続印加後の屈曲変位の割合は89%と、耐久性が実施例1の圧電素子より劣る結果となった。また、屈曲変位も、1.96μmと実施例の圧電素子より小さかった。他方、組成物中のNi割合（y）が0.25と大きな比較例2の圧電素子では、気孔率が4%と小さいものの、

連続印加前の屈曲変位に対する連続印加後の屈曲変位の割合は73%と、耐久性が最も劣る結果となった。また、屈曲変位も、1.83 $\mu$ mと最も小さかった。結果

をまとめて表3に示す。

【0125】

【表3】

	圧電材料	気孔率 (%)	耐久性 (%)	屈曲変位 ( $\mu$ m)
実施例1	$Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.97}Ni_{0.03})_{1/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$	3	94	2.18
比較例1	$Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.97}Ni_{0.03})_{1/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$	13	89	1.96
比較例2	$Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.97}Ni_{0.03})_{1/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$	4	73	1.83

【0126】(実施例3)  $Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.84}Ni_{0.16})_{0.97/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$ からなる圧電材料を積層したこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0127】(実施例4)  $ZrO_2$ 基体と一体化された電極上に、 $Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.95}Ni_{0.05})_{0.97/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$ からなる圧電材料を積層し、更にその上に、 $Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.80}Ni_{0.20})_{0.97/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$ からなる圧電材料を積層したこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0128】(実施例5)  $ZrO_2$ 基体と一体化された電極上に、 $Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.95}Ni_{0.05})_{0.97/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$ からなる圧電材料を積層し、更にその上に、 $Pb_{1.00} \{ (Mg_{0.80}Ni_{0.20})_{0.97/3}Nb_{2/3} \}_{0.20}Ti_{0.43}Zr_{0.37}O_3$ からなる圧電材料を積層したこと、並びに熱処理の際に、予め、予備処理を3回行った容器及び棚板を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0129】(評価) 実施例3の圧電素子では、4/2屈曲変位比率は168%と、電界に対する屈曲変位の直線性が比較的高く、屈曲変位も2.22 $\mu$ mと大きかった。また、圧電部におけるNiの分散状態をEPMA分

析により確認したところ、いずれでも、NiOを主成分とする粒子の存在は認められなかった。

【0130】一方、実施例4の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が、172%と実施例3の圧電素子より電界に対する屈曲変位の直線性が高く、屈曲変位は略同程度であった。また、圧電部におけるNiの分散状態をEPMA分析により確認したところ、圧電部表面にはNiOを主成分とする粒子の存在は認められなかったものの、圧電部内部にはNiOを主成分とする粒子の存在が認められた。また、Niは、圧電部とセラミックス基体との固着面から厚さ方向に高濃度となる濃度勾配を有して分散していることが認められた。

【0131】また、実施例5の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が、177%と最も高い電界に対する屈曲変位の直線性が認められ、屈曲変位については略同程度であった。また、圧電部におけるNiの分散状態をEPMA分析により確認したところ、圧電部表面及び圧電部内部の両方で、NiOを主成分とする粒子が存在していることが認められた。また、圧電部表面及び圧電部内部のNiOを主成分とする粒子からは、Mgが検出された。結果をまとめて表4に示す。

【0132】

【表4】

	NiOを主成分とする粒子の存在の有無	NiOを主成分とする粒子中のMgの有無	4/2屈曲変位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu$ m)
実施例3	なし	なし	168	2.22
実施例4	内部に存在	なし	172	2.17
実施例5	内部及び表面に存在	検出	177	2.19

【0133】(実施例6及び比較例3、4) 実施例1において、表5に示す組成の圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0134】(評価) 圧電材料中のMgとNiの合計割合が本発明の範囲内 ( $a=0.97$ ) である実施例6の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が170%と、電界に対する屈曲変位の直線性が高く、屈曲変位自体も2.25 $\mu$ mと大きかった。

【0135】これに対して、圧電磁器組成物中のMg

とNiの合計割合が小さな ( $a=0.85$ ) 比較例3の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が143%と電界に対する屈曲変位の直線性が低く、屈曲変位自体も1.76 $\mu$ mと小さかった。また、圧電磁器組成物中のMgとNiの合計割合が大きな ( $a=1.15$ ) 比較例4では、4/2屈曲変位比率が137%と、電界に対する屈曲変位の直線性が最も低く、屈曲変位自体も1.59 $\mu$ mと最も小さかった。結果をまとめて表5に示す。

【表5】

	$Pb_x[(Mg_{1-y}Ni_y)_{1/3}Nb_{2/3}]_bTi_cZr_dO_3$								4 / 2 屈 曲変位比 率 (%)	屈曲変位 ( $\mu m$ )
	P b置換元素		x	y	a	b	c	d		
	元 素 種	割 合 (mol%)								
実施例 6	B a	4.0	1.00	0.13	0.97	0.370	0.380	0.250	170	2.25
	L a	0.8								
比較例 3	B a	4.0	1.00	0.13	0.85	0.370	0.380	0.250	143	1.76
	L a	0.8								
比較例 4	B a	4.0	1.00	0.13	1.15	0.370	0.380	0.250	137	1.59
	L a	0.8								

【0136】(実施例7及び比較例5)実施例1において、表6に示す組成の圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0137】(評価)圧電材料中のPbの含有率が本発明の範囲内( $x=0.98$ )である実施例7の圧電素子では4/2屈曲変位比率が162%と、電界に対する屈曲変位の直線性が高く、屈曲変位自体も2.05 $\mu m$ と大きかった。

【0138】これに対して、圧電材料中のPbの含有率が小さな( $x=0.93$ )比較例5の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が146%と、電界に対する屈曲変位の直線性が低く、屈曲変位自体も1.72 $\mu m$ と小さかった。結果をまとめて表6に示す。

【0139】

【表6】

	$Pb_x[(Mg_{1-y}Ni_y)_{1/3}Nb_{2/3}]_bTi_cZr_dO_3$							4 / 2 屈 曲変位比 率 (%)	屈曲変位 ( $\mu m$ )	
	P b置 換元 素		x	y	a	b	c			d
	元 素	割 合								
実施例 7	無し	0.98	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	162	2.05	
比較例 5	無し	0.93	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	146	1.72	

【0140】(実施例8~11)表7に示す組成の圧電材料を積層したこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0141】(評価)実施例8~11のいずれの圧電素子も、4/2屈曲変位比率が160%以上と比較的高い電界に対する屈曲変位の直線性が認められ、屈曲変位も2.19 $\mu m$ 以上と大きかった。

【0142】但し、Pbの5.0mol%をSrで置換した圧電材料を用いた実施例9の圧電素子、及びPbの10.0mol%をBaで置換した圧電材料を用いた実施例10の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が、それぞれ169%、166%と、Pbを全く置換しない組

成からなる圧電材料を用いた実施例8の圧電素子に比べて、電界に対する屈曲変位の直線性がより高くなった。

【0143】一方、Pbの7.5mol%をSr、7.5mol%をCa(全体で15mol%)で置換した圧電材料を用いた実施例11の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が160%と、Pbを全く置換しない組成からなる圧電材料を用いた実施例8の圧電素子に比べて、電界に対する屈曲変位の直線性がより低くなった。結果をまとめて表7に示す。

【0144】

【表7】

	$Pb_x\{(Mg_{1-y}Ni_y)_{1/3}Nb_{2/3}\}_bTi_cZr_dO_3$								4 / 2 屈曲 变 位 比 率 (%)	屈曲变位(μ m)
	P b 置換元素		x	y	a	b	c	d		
	元 素 種	割 合 (mol%)								
実施例 8	無し	—	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	164	2.26
実施例 9	S r .	5.0	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	169	2.33
実施例 10	B a	10.0	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	166	2.30
実施例 11	B a	7.5	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	160	2.19
	C a	7.5								

【0145】(実施例12、13)表8に示す組成の圧電材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0146】(評価)実施例12、13のいずれの圧電素子も、4/2屈曲変位比率が161%以上と、比較的高い電界に対する屈曲変位の直線性が認められた。

【0147】但し、Pbの0.8mol%をLaで置

換した圧電材料を用いた実施例12の圧電素子では、4/2屈曲変位比率が167%と、Pbの一部をLaで置換していない圧電材料を用いた実施例8の圧電素子に比べ、電界に対する屈曲変位の直線性がより高く、屈曲変位自体も2.30 $\mu m$ 以上とより大きくなった。

【0148】一方、Pbの1.5mol%をLaで置換した圧電材料を用いた実施例13の圧電素子では、4

／2屈曲変位比率が161%と、実施例8の圧電素子に比べ、電界に対する屈曲変位の直線性がより低く、屈曲変位自体も2.18 $\mu\text{m}$ とより小さくなった。結果をま

とめて表8に示す。

【0149】

【表8】

	$\text{Pb}_{1-x}(\text{Mg}_{1-y}\text{Ni}_y)_{1/3 \times x} \text{Nb}_{2/3} \text{Ti}_c \text{Zr}_d \text{O}_3$								4／2 屈曲 変 位 比 率 (%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )
	Pb置換元素 元 素 種	割 合 (mol%)	x	y	a	b	c	d		
実施例8	無し	—	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	164	2.26
実施例12	La	0.8	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	167	2.30
実施例13	La	1.5	1.00	0.13	0.97	0.375	0.375	0.250	161	2.18

【0150】(実施例14、比較例6、7)  $\text{Pb}_{1.00} \{ (\text{Mg}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \}_{0.20} \text{Ti}_{0.43} \text{Zr}_{0.37} \text{O}_3$  からなる圧電材料を積層したこと、及び表9に示すように、雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO換算量で、それぞれ0.15 $\text{mg}/\text{cm}^3$ 、0.750 $\text{mg}/\text{cm}^3$ 、0.015 $\text{mg}/\text{cm}^3$  雰囲気に共存させて熱処理を行ったこと、及び予備処理を行わない容器及び棚板を用いたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0151】(評価) 雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO量で0.15 $\text{mg}/\text{cm}^3$  共存させて熱処理を行った実施例14の圧電素子では、4／2屈曲変位比率が167%と、高い電界に対する屈曲変位の直線性が認められた。

【0152】 これに対して、雰囲気制御材料を、容器

	雰囲気制御材料のNiO換算単位空間存在量 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )	絶縁破壊率 (%)	4／2 屈曲変位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )
実施例14	0.150	2	167	2.29
比較例6	0.750	15	164	2.01
比較例7	0.015	2	144	1.58

【0154】(実施例15) 基体として、その厚さ方向における断面形状が、W形状のものを用いたこと、及び  $\text{Pb}_{1.00} \{ (\text{Mg}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \}_{0.20} \text{Ti}_{0.43} \text{Zr}_{0.37} \text{O}_3$  からなる圧電材料を用いたこと以外は、以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0155】(実施例16)  $\text{Pb}_{1.00} \{ (\text{Mg}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \}_{0.20} \text{Ti}_{0.43} \text{Zr}_{0.37} \text{O}_3$  からなる圧電材料を用いたこと以外は、以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。なお、基体の厚さ方向における断面形状は、実施例1と同様に長方形(圧電部又は電

内空間単位体積当たりのNiO換算量で、0.750 $\text{mg}/\text{cm}^3$  共存させて熱処理を行った比較例6の圧電素子では、4／2屈曲変位比率が164%と、電界に対する屈曲変位の直線性が比較的高く、屈曲変位自体も2.01 $\mu\text{m}$ と、比較的大きかったものの、圧電素子の絶縁破壊率が15%と大きかった。また、雰囲気制御材料を、容器内空間単位体積当たりのNiO量換算で、0.015 $\text{mg}/\text{cm}^3$  共存させて熱処理を行った比較例7の圧電素子では、4／2屈曲変位比率が144%と小さく、電界に対する屈曲変位の直線性が最も低くなった。また、屈曲変位自体も、1.58 $\mu\text{m}$ と最も小さくなった。結果をまとめて表9に示す。

【0153】

【表9】

極を固着する面が平坦)である。

【0156】(評価) 厚さ方向における断面形状がW型の基体を用いた実施例15では、4／2屈曲変位比率が173%と、厚さ方向における断面形状が長方形(圧電部又は電極を固着する面が平坦)の基体を用いた実施例16に比べ、電界に対する屈曲電位の直線性が高く、屈曲変位自体も2.49 $\mu\text{m}$ と実施例16の圧電素子より大きかった。

【0157】

【表10】

	基体断面形状	4／2 屈曲変位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu\text{m}$ )
実施例15	W型	173	2.49
実施例16	長方形(平坦)	166	2.31

【0158】(実施例17) 基体上に負電極、圧電材料、正電極、圧電材料、負電極の順で積層し、2つの圧電部間に、負電極と正電極とが交互に挟んで積層され、最下部の圧電部については、基体に電極を介して固着されている積層型の圧電素子としたこと、及び、圧電材料を積層した際の厚さを実施例1の半分に、各圧

電部の厚さを5 $\mu\text{m}$ (全体では実施例1と同様に10 $\mu\text{m}$ )としたこと以外は実施例1と同様にして圧電素子を製造した。

【0159】(評価) 圧電部の層数が1である実施例1の圧電素子では、4／2屈曲変位比率が165%と大きく、電界に対する屈曲電位の直線性が高かった。一方、

各圧電部の厚さが半分で層数が2である実施例17の圧電素子では、4/2屈曲変位比率は161%と実施例1の圧電素子より電界に対する屈曲電位の直線性が低くなった。但し、屈曲変位自体は2.30 $\mu$ mと、実施例1

の圧電素子より大きかった。結果をまとめて表11に示す。

【0160】

【表11】

	圧電部厚さ ( $\mu$ m)	圧電部層数	4/2屈曲変位比率 (%)	屈曲変位 ( $\mu$ m)
実施例1	10	1	165	2.18
実施例17	5	2	161	2.30

【0161】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、極めて高い圧電特性を有するとともに、セラミックス基体と圧電部間の振動伝達性に優れ、更には電界に対する屈曲変位の直線性が高く、大きな屈曲変位での長期間に至る使用においても高い耐久性を有する圧電素子及びその製造方法を提供することができる。本発明の圧電素子は、アクチュエータ、センサー等に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の圧電素子の一の実施の形態を模式的に示す説明図で、(イ)は、平面図、(ロ)は、X-X'断面図である。

【図2】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、(イ)は、平面図、(ロ)は、X-X'断面図である。

【図3】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、(イ)は、平面図、(ロ)は、X-X'

X'断面図である。

【図4】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、(イ)は、平面図、(ロ)は、X-X'断面図である。

【図5】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す説明図で、(イ)は、平面図、(ロ)は、X-X'断面図である。

【図6】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す断面図である。

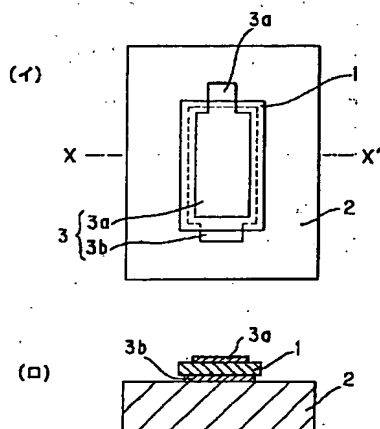
【図7】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す断面図である。

【図8】 本発明の圧電素子の他の実施の形態を模式的に示す断面図である。

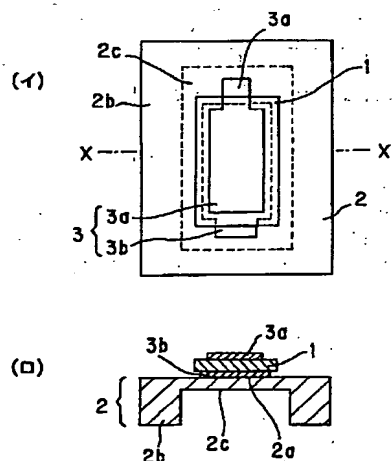
【符号の説明】

1 (1a~1k) …圧電部、2…基体 (2a…固着面、2b…厚肉部、2c…薄肉部)、3…電極 (3a…上部電極、3b…下部電極、3c、3d…櫛型電極、共通電極…3e、3f…負極、3g…正極)。

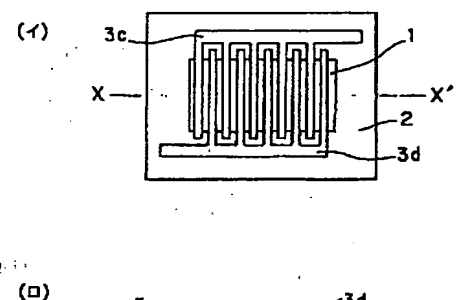
【図1】



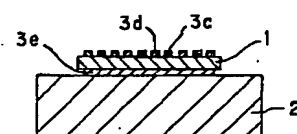
【図2】



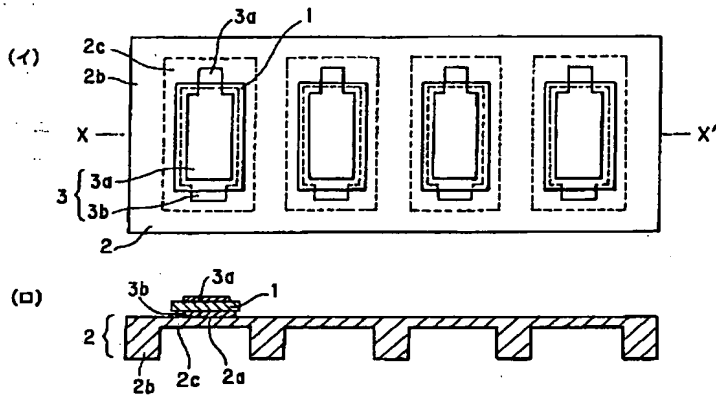
【図4】



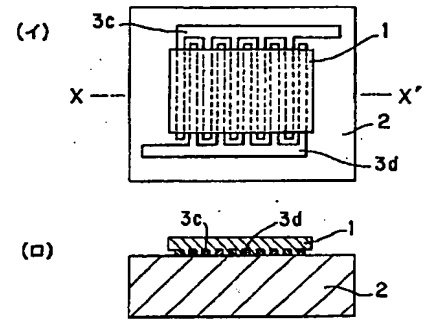
【図6】



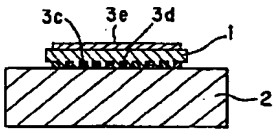
【圖3】



【圖5】



【圖7】



【圖8】

